



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 33 620 A1 2004.02.12

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 33 620.2

(22) Anmeldetag: 24.07.2002

(43) Offenlegungstag: 12.02.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07C 7/08

C07C 11/08, C07C 9/10, C07C 5/03,  
C07C 5/22, C07C 5/327, C07C 5/373

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

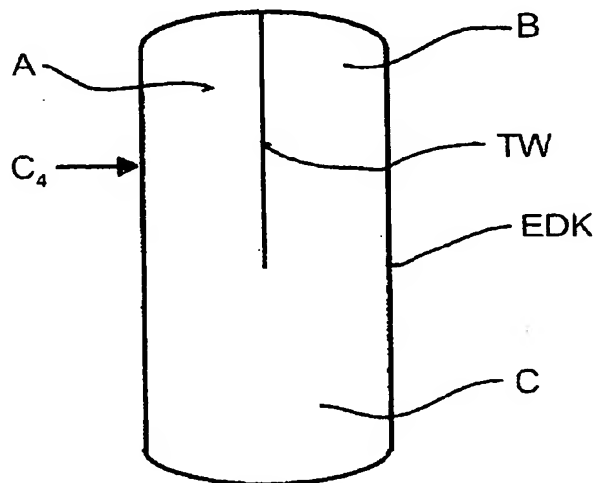
(72) Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

(74) Vertreter:  
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines C<sub>4</sub>-Schnittes

(57) Zusammenfassung: Es wird ein kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines C<sub>4</sub>-Schnittes (C<sub>4</sub>) durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM) in einer Extraktivdestillationskolonne (EDK) vorgeschlagen, wobei in der Extraktivdestillationskolonne (EDK) in Längsrichtung derselben eine Trennwand (TW) unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (C) angeordnet ist, und dass aus dem ersten Teilbereich (A) ein die Butane umfassender Kopfstrom (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), aus dem zweiten Teilbereich (B) ein die Butene umfassender Kopfstrom (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) ein die Kohlenwasserstoffe aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt umfassender Strom (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene.



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel sowie eine hierfür geeignete Extraktivdestillationskolonne.

[0002] Der Begriff  $C_4$ -Schnitt bezeichnet Gemische von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül.  $C_4$ -Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten, üblicherweise in Steamcrackern oder FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking) einer Petroleumfraktion wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl erhalten. Weiterhin werden  $C_4$ -Schnitte bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten.  $C_4$ -Schnitte enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, darunter Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen). Dabei beträgt der 1,3-Butadiengehalt von  $C_4$ -Schnitten aus Steamcrackern im allgemeinen 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, während der Gehalt an Vinylacetylen und Ethylacetylen im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigt.

[0003] Die Auftrennung von  $C_4$ -Schnitten ist wegen der geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, d.h. eine Destillation unter Zugabe eines selektiven Lösungsmittels (auch als Extraktionsmittel bezeichnet), das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht.

[0004] Es sind eine Vielzahl von Verfahren zur Auftrennung von  $C_4$ -Schnitten mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln bekannt. Ihnen ist gemeinsam, dass sich durch Gegenstromführung des aufzutrennenden  $C_4$ -Schnittes in Dampfform mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel bei geeigneten thermodynamischen Bedingungen, in der Regel bei niedrigen Temperaturen, häufig im Bereich von 20 bis 80°C und bei moderaten Drücken, häufig bei Normaldruck bis 6 bar, das selektive Lösungsmittel mit den Komponenten aus dem  $C_4$ -Schnitt belädt, zu denen es eine höhere Affinität hat, wogegen die Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, in der Dampfphase verbleiben und als Kopfstrom abgezogen werden. Aus dem beladenen Lösungsmittelstrom werden anschließend unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen, d.h. bei höherer Temperatur und/oder niedrigerem Druck gegenüber dem ersten Verfahrensschritt in einem oder mehreren weiteren Verfahrensschritten die Komponenten fraktioniert aus dem selektiven Lösungsmittel, freigesetzt.

[0005] Häufig wird die Extraktivdestillation von  $C_4$ -Schnitten in der Weise gefahren, dass die Komponenten des  $C_4$ -Schnittes, für die das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität als für 1,3-Butadien hat, insbesondere die Butane und die Butene, im Wesentlichen in der Gasphase verbleiben, wogegen 1,3-Butadien sowie weitere Kohlenwasserstoffe, für die das selektive Lösungsmittel eine höhere Affinität als für 1,3-Butadien hat, vom selektiven Lösungsmittel im Wesentlichen vollständig absorbiert werden. Die Gasphase wird als Kopfstrom abgezogen und häufig als Raffinat 1 bezeichnet. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der DE-A 198 188 10 beschrieben, wobei das Raffinat 1 der in den Fig. 1 und 2 mit Gbc bezeichnete Kopfstrom der Extraktivdestillationskolonne E I ist.

[0006] Für die weitere Verwertung des Raffinats 1 ist es jedoch in der Regel wirtschaftlicher, wenn die Butane und die Butene jeweils als getrennte Ströme vorliegen. Die in den nachfolgenden Stufen für die Weiterverarbeitung der Butene eingesetzten Apparate werden dadurch kleiner und Butane können direkt als wertvoller Cracker-Feed gewonnen werden.

## Stand der Technik

[0007] Daher schlägt die DE-A 102 193 75 ein Verfahren zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes durch Extraktivdestillation vor, wonach Butane und Butene in jeweils getrennten Strömen erhältlich sind. Hierfür sind jedoch zwei Verfahrensstufen erforderlich, wobei in einer ersten Verfahrensstufe I in einer Waschzone ein die Butane enthaltender Kopfstrom und in einer zweiten Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone ein die Butene enthaltender Kopfstrom abgezogen wird.

## Aufgabenstellung

[0008] Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes, insbesondere wirtschaftlicheres, mit geringerem Energieverbrauch durchführbares Verfahren zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes in 1,3-Butadien, Butene und Butane als jeweils getrennte Ströme durch Extraktivdestillation sowie eine hierfür geeignete Extraktivdestillationskolonne zur Verfügung zu stellen.

[0009] Die Aufgabe wird durch ein kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel in einer Extraktivdestillationskolonne gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in der Extraktivdestillationskolonne in Längsrichtung derselben eine Trennwand unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs angeordnet ist, und dass aus dem ersten Teilbereich ein die Butane umfassender Kopfstrom, aus dem zweiten Teilbereich ein die Butene umfassender Kopfstrom und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich ein

die Kohlenwasserstoffe aus dem  $C_4$ -Schnitt umfassender Strom abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich als die Butane und die Butene sind.

[0010] Durch die Erfindung wird somit ein Verfahren zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes durch Extraktivdestillation sowie eine geeignete Extraktivdestillationskolonne zur Verfügung gestellt, wonach die Abtrennung von Butanen und Butenen als jeweils getrennte Kopfströme einer einzigen Extraktivdestillationskolonne ermöglicht wird.

[0011] Erfindungsgemäß wird die Extraktivdestillation in einer Trennwandkolonne durchgeführt, in der eine Trennwand unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches angeordnet ist.

[0012] Trennwandkolonnen werden in bekannter Weise für komplexere Trennaufgaben, in der Regel für Gemische von mindestens drei Komponenten, wobei die Einzelkomponenten jeweils in reiner Form erhalten werden sollen, eingesetzt. Sie weisen eine Trennwand auf, das heißt ein in der Regel in Kolonnenlängsrichtung ausgerichtetes ebenes Blech, das eine Quervermischung der Flüssigkeits- und Brüdenströme in Teilbereichen der Kolonne unterbindet.

[0013] Vorliegend wird eine besonders ausgestaltete Trennwandkolonne eingesetzt, deren Trennwand bis zum obersten Punkt der Kolonne durchgezogen ist und die somit eine Vermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen lediglich im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich gestattet. Der sogenannte erste und zweite Teilbereich sind durch die Trennwand voneinander getrennt.

[0014] Je nach Zusammensetzung des der Extraktivdestillationskolonne zugeführten  $C_4$ -Schnittes sowie der vorgegebenen Spezifikationen für die in der Extraktivdestillationskolonne abzutrennenden Fraktionen kann die Länge der Trennwand sowie die horizontale Lage derselben in der Extraktivdestillationskolonne unterschiedlich ausgestaltet sein. So ist es beispielsweise möglich, die Trennwand mittig oder außermittig anzuordnen.

[0015] Erfindungsgemäß wird aus dem ersten Teilbereich der als Trennwandkolonne ausgebildeten Extraktivdestillationskolonne ein die Butane umfassender Kopfstrom und aus dem zweiten Teilbereich ein die Butene umfassender Kopfstrom abgezogen. Aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich wird ein Strom abgezogen, der die Kohlenwasserstoffe aus dem  $C_4$ -Schnitt umfasst, der im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene.

[0016] Für die vorliegende Trennaufgabe sind selektive Lösungsmittel geeignet, deren Affinität zu Kohlenwasserstoffen mit Einfachbindungen in Richtung zu Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen und weiter zu konjugierten Doppelbindungen und Dreifachbindungen zunimmt, bevorzugt dipolare, besonderes bevorzugt dipolar-aprotische Lösungsmittel.

Aus apparatetechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

[0017] Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, Nalkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon, im Folgenden abgekürzt als NMP bezeichnet. Im allgemeinen werden alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfurol und insbesondere NMP.

[0018] Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von NMP mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Colösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

[0019] Besonders geeignet ist NMP, bevorzugt in wässriger Lösung, vorteilhaft mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

[0020] Als Ca-Schnitt für den Einsatz im vorliegenden Verfahren kann vorteilhaft ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, das durch thermisches Spalten einer Petroleumfraktion erhalten wurde. Ein derartiges Gemisch weist typischerweise Zusammensetzungen in Gew.-% in den nachstehenden Bereichen auf:

1,3-Butadien	10 bis 80
Butene	10 bis 60
Butane	5 bis 40
sonstige Ca-Kohlenwasserstoffe und sonstige Kohlenwasserstoffe, insbesondere $C_3$ - und $C_5$ -Kohlenwasserstoffe	0 bis maximal 5.

[0021] Die Erfindung ist jedoch nicht eingeschränkt bezüglich der einsetzbaren  $C_4$ -Schnitte. Beispielsweise sind auch  $C_4$ -Schnitte aus sogenannten FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking) einsetzbar, in der Regel eine Zusammensetzung von 20 bis 70 Gew.-% an Butanen, 30 bis 80 Gew.-% an Butenen, Rest sonstige  $C_3$ - bis  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe aufweisen.

[0022] Der  $C_4$ -Schnitt wird der Extraktivdestillationskolonne, bevorzugt dem durch die Trennwand abgetrennten ersten Teilbereich derselben dampfförmig oder flüssig zugeführt. Besonders bevorzugt wird der  $C_4$ -Schnitt etwa dem mittleren Bereich des ersten Teilbereichs der Extraktivdestillationskolonne zuge-

führt.

[0023] Das selektive Lösungsmittel wird als flüssiger Strom auf beide Teilbereiche der Extraktivdestillationskolonne, jeweils in deren oberem Teil, aufgegeben.

[0024] Bevorzugt wird ein die Butane umfassender Strom als Kopfstrom aus dem ersten Teilbereich der Extraktivdestillationskolonne dampfförmig abgezogen, in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den ersten Teilbereich aufgegeben, und im Übrigen abgezogen.

[0025] Entsprechend wird aus dem zweiten Teilbereich der Extraktivdestillationskolonne ein die Butene umfassender Kopfstrom abgezogen, der bevorzugt in einem Kondensator kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den zweiten Teilbereich aufgegeben und im Übrigen abgezogen wird.

[0026] Die vorstehend verwendete Formulierung, dass der Kopfstrom aus dem Teilbereich der Extraktivdestillationskolonne jeweils Butane bzw. Butene umfasst, bedeutet, dass die jeweiligen Ströme, je nach geforderter Spezifikation, überwiegend Butane bzw. Butene umfassen, das heißt in der Regel mindestens 80 Gew.-% Butane bzw. Butene, vorzugsweise 95 bis 99 Gew.-% Butane bzw. Butene. In Einzelfällen können auch Spezifikationen mit Reinheiten oberhalb von 99 Gew.-% Butane bzw. Butene gefordert sein. Die weiteren Komponenten der jeweiligen Kopfströme sind insbesondere Butane im Butenstrom und umgekehrt sowie Spuren weiterer Kohlenwasserstoffe.

[0027] Erfindungsgemäß wird aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich der Extraktivdestillationskolonne ein Strom abgetrennt, der die Kohlenwasserstoffe aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt umfasst, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene.

[0028] Hierbei ist es bevorzugt möglich, den Strom, der die Kohlenwasserstoffe aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt umfasst, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene als Seitenstrom aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich und das selektive Lösungsmittel als Sumpfstrom abzuziehen. In dieser Verfahrensführung ist somit im unteren Teil des unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs der Extraktivdestillationskolonne ein Desorptionsschritt zur Abtrennung der Kohlenwasserstoffe aus dem damit beladenen Lösungsmittel mit integriert. Es ist jedoch gleichermaßen möglich, den Desorptions-Verfahrensschritt in einem von der Extraktivdestillationskolonne getrennten Apparat durchzuführen, das heißt zunächst aus der Extraktivdestillationskolonne als Sumpfstrom die Kohlenwasserstoffe aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene gemeinsam mit dem selektiven Lösungsmittel als Sumpfstrom abzutrennen.

[0029] Der Ausgestaltung der Extraktivdestillationskolonne als Trennwandkolonne ist eine Anordnung von zwei oder mehreren, insbesondere von zwei oder

drei thermisch gekoppelten Kolonnen äquivalent. Der Energiebedarf ist hierbei der entsprechenden Trennwandkolonne vergleichbar. Die Erfindung umfasst somit auch sämtliche apparativen Varianten, wonach die Extraktivdestillationskolonne nicht als Trennwandkolonne, sondern als zwei oder mehrere, insbesondere als zwei oder drei thermisch gekoppelte Kolonnen ausgebildet ist.

[0030] Die Erfindung ist nicht eingeschränkt bezüglich der in der Extraktivdestillationskolonne einsetzbaren trennwirksamen Einbauten.

[0031] Die Anzahl der theoretischen Trennstufen im Bereich der Trennwand ist insbesondere von der Zusammensetzung des zugeführten C<sub>4</sub>-Schnittes, dem eingesetzten Lösungsmittel, sowie von den geforderten Spezifikationen für den die Butane und den die Butene umfassenden Kopfstrom abhängig. Bevorzugt können in der Extraktivdestillationskolonne im Bereich der Trennwand 10 bis 80 theoretische Trennstufen, insbesondere 25 theoretische Trennstufen angeordnet sein.

[0032] Die Zusammensetzung des zugeführten C<sub>4</sub>-Schnittes, das eingesetzte Lösungsmittel sowie die geforderten Spezifikationen für den die Butane und den die Butene umfassenden Kopfstrom sind auch maßgeblich für die Wahl des Zulaufbodens für den C<sub>4</sub>-Schnitt, bevorzugt im ersten Teilbereich der Extraktivdestillationskolonne sowie für die Zulaufmengen des im oberen Teil des ersten sowie des zweiten Teilbereichs aufgegebenen selektiven Lösungsmittels.

[0033] Vorteilhaft ist am Kopf der Extraktivdestillationskolonne, in jedem der Teilbereiche derselben, jeweils ein Kondensator für die Brüdenströme angeordnet.

[0034] Es ist vorteilhaft möglich, in der Extraktivdestillationskolonne zusätzlich eine Selektivhydrierung in heterogener Katalyse mit Kohlenwasserstoffen aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchzuführen. Hierfür ist es erforderlich, geeignete Einbauten in der Extraktivdestillationskolonne vorzusehen, die mit heterogenen Katalysatoren bestückt sind sowie einen Wasserstoffstrom in die Kolonne einzuleiten, bevorzugt unterhalb der Zuführung des C<sub>4</sub>-Schnittes, in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich der Extraktivdestillationskolonne.

[0035] Der im vorliegenden Verfahren die Butene, das heißt 1-Buten, 2-Butene (cis und trans) und Isobuten umfassende Strom kann in unterschiedlichen Verfahren weiterverarbeitet werden.

[0036] Der in den nachfolgenden Ausführungen in Verbindung mit der Kennzeichnung von Strömen verwendete Begriff "überwiegend umfassend" bedeutet, dass die Ströme mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% der jeweils angegebenen Hauptkomponente enthalten.

[0037] Vorteilhaft kann die Weiterverarbeitung zu

- Isobuten als einzigem Wertprodukt oder zusätzlich zu einem 1-Buten oder einem 2-Butene umfassenden Wertprodukt erfolgen.
- [0038] Hierfür ist es in einer ersten Verfahrensvariante möglich, die Weiterverarbeitung in einer Reaktivdestillationskolonne zu einem überwiegend Isobuten umfassenden Strom und einem überwiegend 2-Butene umfassenden Strom durchzuführen, wobei in der Reaktivdestillationskolonne 1-Buten- zu 2-Butenen hydroisomerisiert wird und der überwiegend Isobuten umfassende Strom als Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne und der überwiegend 2-Butene umfassende Strom als Sumpfstrom der Reaktivdestillationskolonne abgezogen wird.
- [0039] In einer weiteren Verfahrensvariante wird der die Butene umfassende Strom einer selektiven Veretherung des Isobutens und Ruftrennung in einen den Isobutenether umfassenden Strom und in einen 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom unterworfen wird und der 1-Buten und die 2-Butene umfassende Strom anschließend durch Gasphasenisomerisierung der 2-Butene zu einem überwiegend 1-Buten umfassenden Strom oder durch Hydroisomerisierung des 1-Butens zu einem überwiegend 2-Butene umfassenden Strom weiterverarbeitet.
- [0040] Es ist auch möglich, die Weiterverarbeitung durch Skelettisomerisierung von 1-Buten und 2-Butenen zu Isobutenen durchzuführen, wobei ein überwiegend Isobuten umfassender Strom erhalten wird.
- [0041] Die Weiterverarbeitung des nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen, Butene umfassenden Stromes ist auch in der Weise möglich, dass kein Isobuten als Wertprodukt angestrebt, wird sondern dass die Weiterverarbeitung durch eine der nachfolgend aufgeführten Verfahrensvarianten durchgeführt wird: In einer Verfahrensvariante wird Isobuten abgetrennt und durch Skelettisomerisierung zu einem überwiegend 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom aufgearbeitet.
- [0042] In einer weiteren Variante wird Isobuten abgetrennt und durch Hydrierung zu einem überwiegend Isobutan umfassenden Strom weiterverarbeitet, der vorzugsweise einem Cracker zugeführt oder durch Skelettisomerisierung zu einem überwiegend n-Butan umfassenden Strom und Dehydrierung desselben zu einem überwiegend 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom weiterverarbeitet wird.
- [0043] Es ist auch möglich, aus dem die Butene umfassenden Strom das Isobuten selektiv zu den entsprechenden  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen zu dimerisieren. Die  $C_6$ -Kohlenwasserstoffe können anschließend in einer einfachen Destillation von einem 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom abgetrennt werden.
- [0044] In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der aus der Extraktivdestillationskolonne abgezogene Strom, der die im selektiven Lösungsmittel besser als die Butane und die Butene löslichen Kohlenwasserstoffe umfasst, destillativ weiter aufgearbeitet. Dabei wird der aus der Extraktivdestillationskolonne abgezogene Strom, der die im selektiven Lösungsmittel

besser als die Butane und Butene löslichen Kohlenwasserstoffe umfasst, einer ersten Destillationskolonne zugeführt, worin er in einen Kopfstrom aufgetrennt wird, umfassend 1,3-Butadien, Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser, sowie in einen Sumpfstrom, umfassend 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Acetylene sowie gegebenenfalls weitere Schwersieder, wobei der Anteil des 1,3-Butadiens im Sumpfstrom der Destillationskolonne dergestalt geregelt wird, dass er mindestens so hoch ist, dass er die Acetylene außerhalb des selbst zersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt. Der Kopfstrom der ersten Destillationskolonne wird einer zweiten Destillationskolonne zugeführt und in der zweiten Destillationskolonne in einen Kopfstrom, umfassend Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser und in einen Sumpfstrom, umfassend Rein-1,3-Butadien, aufgetrennt.

[0045] Der der destillativen Aufarbeitung zugeführte Strom umfasst überwiegend 1,3-Butadien und wird daher als Roh-1,3-Butadien-Strom bezeichnet.

[0046] Die Zusammensetzung des Roh-1,3-Butadienstromes ist abhängig von der Zusammensetzung des  $C_4$ -Schnittes, der der Extraktivdestillation zugeführt wurde und umfasst in der Regel die gesamten Acetylene, das gesamte 1,2-Butadien, 30 bis 70 % des cis-2-Butens sowie mindestens 99 % des 1,3-Butadiens aus dem  $C_4$ -Schnitt.

[0047] Dabei werden vorliegend die niedriger als 1,3-Butadien siedenden Kohlenwasserstoffe als Leichtsieder und die höher als 1,3-Butadien siedenden Kohlenwasserstoffe als Schwersieder bezeichnet. Ein typischer Leichtsieder ist Propin, Schwersieder sind überwiegend Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung, im Folgenden als Acetylene bezeichnet, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen).

[0048] Der vorliegend in Verbindung mit der Zusammensetzung von bei der destillativen Aufarbeitung erhaltenen Strömen verwendete Begriff "gegebenenfalls" bedeutet, dass die danach aufgeführten Komponenten, je nach konkreter Verfahrensführung, insbesondere je nach Zusammensetzung des eingesetzten  $C_4$ -Schnittes, des eingesetzten Lösungsmittels und/oder eingesetzter Hilfsstoffe in den jeweiligen Strömen vorhanden sein können.

[0049] Die destillative Abtrennung der Acetylene und des 1,2-Butadiens aus dem Roh-1,3-Butadien ist aufgrund der hohen Reaktivität derselben sowie aufgrund der geringen Unterschiede in relativen Flüchtigkeiten der den Roh-1,3-Butadien-Strom bildenden Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Es wurde jedoch überraschend gefunden, dass die destillative Abtrennung der Acetylene und des 1,2-Butadiens mit vertretbarem energetischem Aufwand möglich ist und dabei gleichzeitig eine sichere Verfahrensführung gewährleistet werden kann, indem die Acetylene und das 1,2-Butadien als Sumpfstrom aus einer Destillationskolonne abge-

zogen werden, und dabei mit 1,3-Butadien außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt werden. Hierfür ist in der Regel eine Verdünnung des Sumpfstromes auf unterhalb von 30 Mol-%, Acetylene ausreichend.

[0050] Nach einer bevorzugten Verfahrensführung wird somit der aus der Extraktivdestillationskolonne oder einer nachgeschalteten Desorptionskolonne abgezogene Roh-1,3-Butadien-Strom in einer Destillationskolonne einer bezüglich 1,3-Butadien unscharfen destillativen Auftrennung unterworfen, wobei die Acetylene als Sumpfstrom abgezogen werden, der mit 1,3-Butadien außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt ist. Im Übrigen wird Butadien, gemeinsam mit Propin und gegebenenfalls weiteren Leichtsiedern, als Kopfstrom der Destillationskolonne abgezogen.

[0051] Der Kopfstrom der Destillationskolonne wird bevorzugt in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf erneut auf die Kolonne aufgegeben und im Übrigen einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, und darin in einen Kopfstrom aufgetrennt, der Propin und gegebenenfalls weitere Leichtsieder umfasst und in einen Sumpfstrom, umfassend Rein-1,3-Butadien.

[0052] In beiden vorstehend beschriebenen Destillationskolonnen können grundsätzlich alle für Butadien-Destillationen üblichen trennwirksamen Einbauten eingesetzt werden. Aufgrund ihrer geringeren Verschmutzungsneigung sind Böden besonders geeignet.

[0053] Der Begriff Rein-1,3-Butadien bezeichnet vorliegend einen Strom mit einem Gehalt von mindestens 99 Gew.-% 1,3-Butadien, bevorzugt von mindestens 99,6 Gew.-% 1,3-Butadien, Rest Verunreinigungen, insbesondere 1,2-Butadien und cis-2-Buten.

[0054] In einer bevorzugten Verfahrensalternative werden der Sumpfstrom aus der ersten Destillationskolonne und der Kopfstrom aus der zweiten Destillationskolonne einer Reaktivdestillationskolonne zugeführt, in der in heterogener Katalyse mit Wasserstoff eine Selektivhydrierung der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird, unter Erhalt eines Kopfstromes, umfassend 1,3-Butadien, Butane, Butene sowie Restmengen an nicht-hydrierten Kohlenwasserstoffen mit Dreifachbindungen und einen Schwertsieder umfassenden Sumpfstrom, der ausgeschleust wird.

[0055] Insbesondere wird Vinylacetylen zum Wertprodukt 1,3-Butadien selektiv hydriert.

[0056] Der Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne kann bevorzugt in die Extraktivdestillationskolonne rezykliert werden. Es ist jedoch auch möglich, den Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne oder einen Teilstrom desselben aus der Anlage abzuführen, und weiter zu verarbeiten, beispielsweise in einem Cracker, oder zu verbrennen.

[0057] Die bevorzugte Verfahrensweise mit der Ex-

traktivdestillation nachgeschalteter Selektivhydrierung der Acetylene ist verfahrenstechnisch insbesondere bezüglich der Auswahlmöglichkeiten für den Katalysator vorteilhaft, da die Selektivhydrierung in einer Verfahrensstufe durchgeführt wird, in der praktisch kein selektives Lösungsmittel mehr im Reaktionsgemisch vorliegt. Würde die Selektivhydrierung dagegen, wie in bekannten Verfahren, in der Extraktivdestillationskolonne und somit in Gegenwart des selektiven Lösungsmittels durchgeführt werden, so wäre die Auswahl des Katalysators erheblich durch das selektive Lösungsmittel eingeschränkt, das die Hydrierung unselektiver machen kann. In der der Extraktivdestillation nachgeschalteten Selektivhydrierung gibt es dagegen keine derartigen Einschränkungen bezüglich der Katalysatorauswahl.

[0058] Gegenstand der Erfindung ist auch eine Extraktivdestillationskolonne zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel, die dadurch gekennzeichnet ist, dass in Längsrichtung derselben eine Trennwand unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches angeordnet ist, wobei aus dem ersten Teilbereich ein die Butane umfassender Kopfstrom aus dem zweiten Teilbereich ein die Butene umfassender Kopfstrom und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich ein die Kohlenwasserstoffe aus dem  $C_4$ -Schnitt umfassender Strom abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene.

[0059] Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0060] Es zeigen im Einzelnen:

[0061] Fig. 1 die schematische Darstellung einer Extraktivdestillationskolonne EDK mit Trennwand TW, und

[0062] Fig. 2 die schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform einer Anlage zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes in einer Extraktivdestillationskolonne mit nachgeschalteter destillativer Auftrennung des Roh-1,3-Butadien-Stromes aus der Extraktivdestillationskolonne in zwei Destillationskolonnen und nachgeschalteter Selektivhydrierung.

[0063] Die in Fig. 1 schematisch dargestellte Extraktivdestillationskolonne EDK weist eine in Längsrichtung derselben angeordnete Trennwand TW auf, die bis zum obersten Punkt der Extraktivdestillationskolonne EDK durchgezogen ist, und dieselbe in einen ersten Teilbereich A, einen zweiten Teilbereich B sowie einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C aufteilt. Der  $C_4$ -Schnitt  $C_4$  wird der Extraktivdestillationskolonne EDK in deren Teilbereich A zugeführt.

[0064] Die in Fig. 2 schematisch dargestellte Anlage zeigt eine Extraktivdestillationskolonne EDK zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes ( $C_4$ ), die in ihrem oberen Teil eine in Längsrichtung angeordnete Trennwand TW aufweist, die die Extraktivdestillationskolonne EDK in einen ersten Teilbereich A, einen



zweiten Teilbereich B sowie einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C aufteilt. Der  $C_4$ -Schnitt ( $C_4$ ) der, wie in der Fig. dargestellt, vorteilhaft in einem Wärmetauscher durch Wärmetausch mit dem selektiven Lösungsmittel LM aufgewärmt, insbesondere verdampft werden kann, wird der Extraktivdestillationskolonne EDK im ersten Teilbereich A derselben zugeführt. Auf beide Teilbereiche A und B wird, jeweils von oben, ein flüssiger Strom des selektiven Lösungsmittels LM aufgegeben, das wie in der Fig. dargestellt, vorteilhaft durch Wärmetausch mit dem  $C_4$ -Schnitt und anschließend in einem Kondensator abgekühlt wird. Aus dem ersten Teilbereich A der Extraktivdestillationskolonne EDK wird eine die Butane umfassende Kopfstrom  $C_4H_{10}$  abgezogen, in einem Kondensator K kondensiert, teilweise als Rücklauf auf den ersten Teilbereich A der Extraktivdestillationskolonne EDK wieder aufgegeben und im Übrigen abgezogen. Analog wird aus dem zweiten Teilbereich B der Extraktivdestillationskolonne EDK ein die Butene umfassender Kopfstrom  $C_4H_8$  abgezogen, in einem Kondensator K kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den zweiten Teilbereich B aufgegeben und im Übrigen abgezogen.

[0065] Aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C der Extraktivdestillationskolonne EDK wird ein Strom  $C_4H_6$  abgezogen, der die Kohlenwasserstoffe enthält, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene, überwiegend 1,3-Butadien.

[0066] Bevorzugt ist es möglich, wie in Fig. 2 dargestellt, den Strom  $C_4H_6$  einer kurzen Seitenkolonne S zuzuführen, in der destillativ ein das Lösungsmittel umfassender Sumpfstrom abgezogen und der Extraktivdestillationskolonne EDK erneut zugeführt wird. Die kurze Seitenkolonne, deren Einsatz nicht zwingend ist, dient somit der Rückgewinnung von Lösungsmittels Spuren aus dem Roh-1,3-Butadienstrom.

[0067] Aus dem Sumpf der Extraktivdestillationskolonne EDK wird ein überwiegend das selektive Lösungsmittel LM umfassender Strom abgezogen. Die Wärme des Lösungsmittels wird, je nach konkreten Standortbedingungen der Anlage, insbesondere Verfügbarkeit von Kühlmitteln, Einbindung in andere Anlagen bzw. Weiterverarbeitungsketten, über unterschiedliche Wärmetauscher abgegeben und der abgekühlte Lösungsmittelstrom schließlich in die Extraktivdestillationskolonne EDK, in deren oberem Bereich, rezykliert.

[0068] Der Seitenstrom der Extraktivdestillationskolonne EDK, Strom  $C_4H_6$ , vorliegend als Roh-1,3-Butadien-Strom bezeichnet, wird einer ersten Destillationskolonne K I zugeführt, und in derselben in einen Kopfstrom K I-K und einen Sumpfstrom K I-S aufgetrennt. Der Kopfstrom K I-K wird in einem Kondensator K am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben, und im Übrigen abgezogen und einer zweiten Destillationskolonne K II zugeführt. Der Sumpfstrom K I-S wird abgezogen und einer Reaktivdestillationskolonne

RDK zugeführt.

[0069] In der zweiten Destillationskolonne K II erfolgt eine Ruftrennung in einen Kopfstrom K II-K, der in einem Kondensator K kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben und im Übrigen ebenfalls in die Reaktivdestillationskolonne RDK geführt wird. Der Sumpfstrom K II-S der zweiten Destillationskolonne K II wird als Rein-1,3-Butadien-Strom abgezogen.

[0070] In der Reaktivdestillationskolonne RDK werden durch Selektivhydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators die Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen hydriert. Es wird ein Kopfstrom RDK-K abgezogen, in einem Kondensator K kondensiert, teilweise erneut auf der Reaktivdestillationskolonne RDK aufgegeben und im Übrigen vorzugsweise, wie in der Fig. dargestellt, in die Extraktivdestillationskolonne EDK rezykliert.

[0071] Der Sumpfstrom der Reaktivdestillationskolonne, Strom RDK-S, der überwiegend Schwertsieder enthält, wird aus der Anlage ausgeschleust und vorzugsweise verbrannt.

#### Ausführungsbeispiel

#### Beispiel: Extraktivdestillation

[0072] Ein  $C_4$ -Schnitt aus einem Steam-Cracker mit der nachstehend in Gew.-% aufgeführten Zusammensetzung wurde einer Extraktivdestillationskolonne, die als Trennwandkolonne mit bis zum obersten Punkt der Kolonne durchgezogener Trennwand ausgebildet war, und die insgesamt 80 theoretische Trennstufen, davon 25 im Bereich der Trennwand aufwies, auf der 68 theoretischen Trennstufe, bei Zählung der Trennstufen von unten, dem in der Zeichnung mit A bezeichneten ersten Teilbereich zugeführt. Als selektives Lösungsmittel wurde NMP mit 8,3 Gew.-% Wasser eingesetzt.

Propen	0,02
Propadien	0,04
Propin	0,06
n-Butan	5,74
i-Butan	2,44
n-Buten	13,88
i-Buten	25,63
t-Buten-2	4,44
cis-Buten-2	2,95
1,3-Butadien	43,81
1,2-Butadien	0,14
1-Butin	0,12
Vinylacetylen	0,73.

[0073] Aus dem ersten Teilbereich A der Extraktivdestillationskolonne EDK wurde ein überwiegend Butane umfassender Kopfstrom abgezogen, der die folgende Zusammensetzung in Gew.-% aufwies:

Propen	0,19
n-Butan	62,02
i-Butan	27,98

n-Buten 6,63	i-Buten 2,71
trans-Buten-2 0,24	H <sub>2</sub> O 0,23

[0074] Aus dem Teilbereich B der Extraktivdestillationskolonne wurde ein überwiegend Butene umfassender Kopfstrom mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% abgezogen:

Propadien	0,07
n-Butan	0,91
i-Butan	0,10
n-Buten	28,57
i-Buten	54,55
trans-Buten-2	9,48
cis-Buten-2	6,32

[0075] Gegenüber einem bekannten Verfahren mit gemeinsamer Abtrennung von Butanen und Butenen in einer Extraktivdestillationskolonne und nachfolgender Butane/Butene-Auftrennung in einem zusätzlichen Apparat wurde eine Energieeinsparung von ca. 20 % erreicht.

Beispiel: Destillative Aufarbeitung von Roh-1,3-Butadien

[0076] Ein Roh-1,3-Butadienstrom, der entsprechend dem vorstehend aufgeführten Beispiel Extraktivdestillation aus einem dort aufgeführten C<sub>4</sub>-Schnitt erhalten wurde, wurde einer Destillationskolonne mit 80 theoretischen Trennstufen auf der 25. Stufe, bei Zählung der Trennstufen von unten nach oben, zugeführt. Der Roh-1,3-Butadienstrom C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> hatte die folgende Zusammensetzung in Gew.-%:

Propin	0,11
1,3-Butadien	98,58
1,2-Butadien	0,30
1-Butin	0,30
Vinylacetylen	0,56
Wasser	0,15.

[0077] Er wurde in der Destillationskolonne K I in einen Kopfstrom K I-K aufgetrennt, mit nachstehender Zusammensetzung in Gew.-%:

Propin	0,11
1,3-Butadien	99,73
Wasser	0,16

sowie in einen Sumpfstrom K I-S, mit nachstehender Zusammensetzung in Gew.-%:

cis-Buten-2	0,52
1,3-Butadien	40,0
1,2-Butadien	15,1
1-Butin	13,75
Vinylacetylen	29,17
3-Methylbuten-1	0,98
2-Methylbuten-2	0,48.

[0078] Der Kopfstrom K I-K der ersten Destillationskolonne K I wurde in einen Abzug (1/7 des Kopfstromes K I-K) und in einen Rücklauf (6/7 des Kopfstromes K I-K) aufgeteilt. Der Abzug wurde einer zweiten Destillationskolonne K II mit 25 theoretischen Trennstufen, auf die 14. Trennstufe zugeführt, und in einen Kopfstrom K II-K mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Propin	79,52
1,3-Butadien	20,0 und
Wasser	0,48

sowie einen Sumpfstrom K II-S, umfassend Rein-1,3-Butadien, mit einem Gehalt an 1,3-Butadien von 99,99 %, aufgetrennt. Der Sumpfstrom K II-S wurde als Wertprodukt abgezogen.

[0079] Nach der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Ruftrennung eines C<sub>4</sub>-Schnittes in einer Extraktivdestillationskolonne in einen die Butane, die Butene sowie einen Roh-1,3-Butadien umfassenden Strom, mit nachfolgender destillativer Aufarbeitung des Roh-1,3-Butadienstromes war gegenüber einem bekannten Verfahren, mit Abtrennung von Butanen und Butenen in getrennten Verfahrensstufen, wie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 102 19 375 beschrieben und mit Abtrennung der Acetylene aus dem Roh-1,3-Butadienstrom durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel, wie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 101 05 660 beschrieben, der Bedarf an von außen zugeführter Energie um 15 % niedriger.

## Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Ruftrennung eines C<sub>4</sub>-Schnittes (C<sub>4</sub>) durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM) in einer Extraktivdestillationskolonne (EDK), **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Extraktivdestillationskolonne (EDK) in Längsrichtung derselben eine Trennwand (TW) unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches (C) angeordnet ist, und dass aus dem ersten Teilbereich (A) ein die Butane umfassender Kopfstrom (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), aus dem zweiten Teilbereich (B) ein die Butene umfassender Kopfstrom (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) ein die Kohlenwasserstoffe aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt umfassender Strom (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel (LM) bes-



ser löslich sind als die Butane und die Butene.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der die Kohlenwasserstoffe aus dem  $C_4$ -Schnitt ( $C_4$ ) umfassende Strom ( $C_4H_6$ ), die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene, als Seitenstrom aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) und das selektive Lösungsmittel (LM) als Sumpfstrom aus der Extraktivdestillationskolonne (EDK) abgezogen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der die Kohlenwasserstoffe aus dem  $C_4$ -Schnitt ( $C_4$ ) umfassende Strom ( $C_4H_6$ ), die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene gemeinsam mit dem selektiven Lösungsmittel (LM) als Sumpfstrom aus der Extraktivdestillationskolonne (EDK) abgezogen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der  $C_4$ -Schnitt ( $C_4$ ) dem ersten Teilbereich (A) der Extraktivdestillationskolonne (EDK) zugeführt, der die Butane umfassende Kopfstrom ( $C_4H_{10}$ ) aus dem Teilbereich (A) der Extraktivdestillationskolonne (EDK) und der die Butene umfassende Kopfstrom ( $C_4H_6$ ) aus dem Teilbereich (B) der Extraktivdestillationskolonne (EDK) abgezogen werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle der Extraktivdestillationskolonne (EDK) mit Trennwand (TW) zwei oder mehrere, bevorzugt zwei oder drei thermisch gekoppelte Kolonnen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als selektives Lösungsmittel eine oder mehrere der Substanzen: Dimethylformamid, Acetonitril, Furfurol, N-Methylpyrrolidon (NMP), bevorzugt NMP in wässriger Lösung, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich der Trennwand der Extraktivdestillationskolonne (EDK) 10 bis 80, bevorzugt 25 theoretische Trennstufen angeordnet sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Extraktivdestillationskolonne (EDK) zusätzlich eine Selektivhydrierung in heterogener Katalyse der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe aus dem  $C_4$ -Schnitt ( $C_4$ ) zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der aus der Extraktivdestillationskolonne abgezogene Strom ( $C_4H_6$ ), der

die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser als die Butane und Butene löslichen Kohlenwasserstoffe umfasst, einer ersten Destillationskolonne (K I) zugeführt wird, worin er in einen Kopfstrom (K I-K) aufgetrennt wird, umfassend 1,3-Butadien, Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser sowie in einen Sumpfstrom (K I-S), umfassend 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Acetylene sowie gegebenenfalls weitere Schwertsieder, wobei der Anteil des 1,3-Butadiens im Sumpfstrom (K I-S) der Destillationskolonne (K I) dergestalt geregelt wird, dass er mindestens so hoch ist, dass er die Acetylene außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt und dass der Kopfstrom (KI-K) der ersten Destillationskolonne (K I) in einer zweiten Destillationskolonne (K II) zugeführt und in der zweiten Destillationskolonne (K II) in einen Kopfstrom (K II-K), umfassend Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser und in einen Sumpfstrom (K II-S), umfassend Rein-1,3-Butadien, aufgetrennt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sumpfstrom aus der ersten Destillationskolonne und der Kopfstrom aus der zweiten Destillationskolonne einer Reaktivdestillationskolonne zugeführt werden, in der in heterogener Katalyse mit Wasserstoff eine Selektivhydrierung der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird, bei Teilumsatz der Acetylene, unter Erhalt eines Kopfstromes, umfassend 1,3-Butadien, Butane, Butene sowie nicht-hydrierte Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindungen und einen Schwertsieder umfassenden Sumpfstrom, der ausgeschleust wird.

11. Extraktivdestillationskolonne (EDK) zur Auftrennung eines  $C_4$ -Schnittes ( $C_4$ ) durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM), dadurch gekennzeichnet, dass in Längsrichtung derselben eine Trennwand (TW) unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (C) angeordnet ist, wobei aus dem ersten Teilbereich (A) ein die Butane umfassender Kopfstrom ( $C_4H_{10}$ ) aus dem zweiten Teilbereich (B) ein die Butene umfassender Kopfstrom ( $C_4H_6$ ) und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) ein die Kohlenwasserstoffe aus dem  $C_4$ -Schnitt ( $C_4$ ) umfassender Strom ( $C_4H_6$ ) abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene.

12. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes ( $C_4H_8$ ), dadurch gekennzeichnet, dass die Weiterverarbeitung in einer Reaktivdestillationskolonne zu einem überwiegend Isobuten um-

fassenden Strom und einen überwiegend 2-Butene umfassenden Strom erfolgt, wobei in der Reaktivdestillationskolonne 1-Buten- zu 2-Butenen hydroisomerisiert wird und der überwiegend Isobuten umfassende Strom als Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne und der überwiegend 2-Butene umfassende Strom als Sumpfstrom der Reaktivdestillationskolonne abgezogen wird.

entsprechenden  $C_8$ -Kohlenwasserstoffen und eine nachfolgende destillative Auftrennung in einen 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom und einen die  $C_8$ -Kohlenwasserstoffe umfassenden Strom.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

13. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes ( $C_4H_8$ ), dadurch gekennzeichnet, dass der die Butene umfassende Strom ( $C_4H_8$ ) einer selektiven Veretherung des Isobutens und Auftrennung in einen den Isobutenether umfassenden Strom und in einen 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom unterworfen wird und der 1-Buten und die 2-Butene umfassende Strom anschließend durch Gasphasenisomerisierung der 2-Butene zu einem überwiegend 1-Buten umfassenden Strom oder durch Hydroisomerisierung des 1-Butens zu einem überwiegend 2-Butene umfassenden Strom weiterverarbeitet wird.

14. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes ( $C_4H_8$ ), dadurch gekennzeichnet, dass die Weiterverarbeitung durch Skelettisomerisierung von 1-Buten und 2-Butenen zu Isobuten erfolgt, wobei ein überwiegend Isobuten umfassender Strom erhalten wird.

15. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes ( $C_4H_8$ ), dadurch gekennzeichnet, dass Isobuten abgetrennt und durch Skelettisomerisierung zu einem überwiegend 1-Buten und 2-Butenen umfassenden Strom aufgearbeitet wird.

16. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes ( $C_4H_8$ ), dadurch gekennzeichnet, dass Isobuten abgetrennt und durch Hydrierung zu einem überwiegend Isobuten umfassenden Strom weiterverarbeitet wird, der vorzugsweise einem Cracker zugeführt oder durch Skelettisomerisierung zu einem überwiegend n-Butan umfassenden Strom und Dehydrierung desselben zu einem überwiegend 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom weiterverarbeitet wird.

17. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes ( $C_4H_8$ ), gekennzeichnet durch eine selektive Dimerisierung des Isobutens zu den

FIG. 1

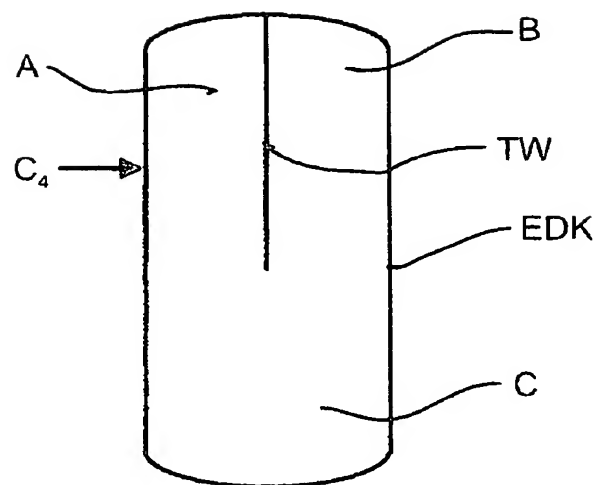
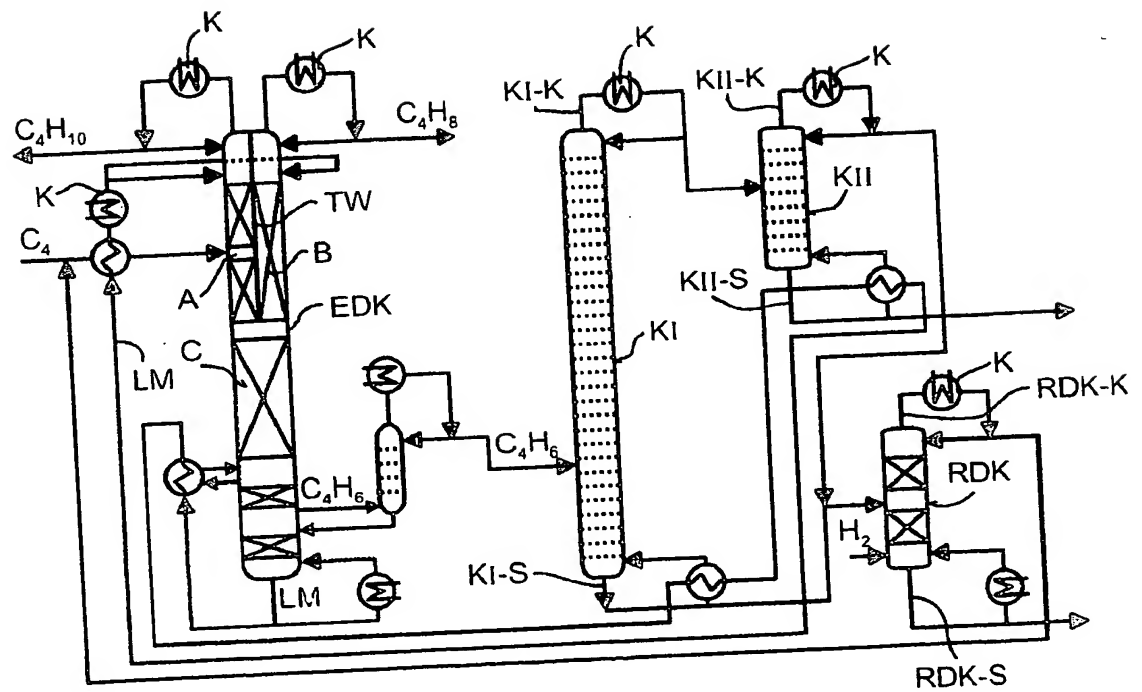


FIG. 2



2004-191244/18 BASF AG 2002.07.24 2002-1033620(+2002DE-1033620) (2004.02.05) C07C 7/08, B01D 3/40	E17 H02 BADI 2002.07.24 *WO 2004011406-A1	
<p>Continuous separation of four carbon cut by extractive distillation uses column with partition between two zones giving mainly butane and butene top streams respectively above common zone giving more soluble unsaturated hydrocarbons (Ger) C2004-075475 N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW) R(AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW)</p>		
<p>Admnl. Data: ADRIAN T, HILL T, KINDLER K, HEIDA B 2003.07.22 2003WO-EP07991</p>		
<p><u>NOVELTY</u> In continuous separation of a 4 carbon (C<sub>4</sub>) cut by extractive</p>		
E(10-J1, 10-J2C3, 10-J2D2, 11-Q1) H(2-A4)		
<p>distillation with selective solvent (I) in an extractive distillation column, the column has a longitudinal partition between first and second zones (A, B) and a common zone (C) below these. The products from these zones are (A) a top stream of butanes (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), (B) a top stream of butenes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).</p>		
<p><u>DETAILED DESCRIPTION</u> In continuous separation of a 4 carbon (C<sub>4</sub>) cut by extractive distillation with selective solvent (I) in an extractive distillation column, the column has a longitudinal partition between first and second zones (A, B) and a common zone (C) below these. The products from these zones are (A) a top stream of butanes (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), (B) a top stream of butenes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>). The product from zone (C) is a stream of hydrocarbons (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) which are more soluble than butanes and butenes in (I).</p> <p>An INDEPENDENT CLAIM is also included for extractive distillation column with partition forming zones (A, B, C).</p>		
<u>USE</u>		WO 2004011406-A+

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



The process is used for separating a 4 carbon cut into a butane fraction, a butene fraction and a fraction containing dienes and acetylenes and working up these fractions, optionally with isomerization (all claimed).

#### ADVANTAGE

The process makes it possible to separate butanes and butenes as separate top streams from a 4 carbon cut in a single extractive distillation column. The energy consumption is lower than usual for extractive distillation.

#### EXAMPLE

A 4 carbon (C) cut from a steam cracker had the composition (wt. %) 0.02 % propene, 0.04 % propadiene, 0.06 % propyne, 5.74 % n-butane, 2.44 % i-butane, 13.88 % n-butene (n-Bu), 25.63 % i-butene (i-Bu), 4.44 % t-but-2-ene, 2.95 % cis-but-2-ene, 43.81 % buta-1,3-diene, 0.14 % buta-1,2-diene, 0.12 % but-1-yne and 0.73 % vinylacetylene. The extractive distillation column used had 80 theoretical plates, of which 25 were in the part divided by a partition extending from the top of the column. The cut was introduced into zone A at plate 68 (from the bottom). The selective solvent was N-methylpyrrolidone (NMP) with 8.3 wt. % water. The top stream from

zone A comprised mainly butanes and contained 0.19 % propene, 62.02 % n-butane, 27.98 % i-butane, 6.63 % n-Bu, 2.71 % i-Bu, 0.24 % trans-but-2-ene and 0.23 % water. The top stream from zone B comprised mainly butenes and contained 0.07 % propadiene, 0.91 % n-butane, 0.10 % i-butane, 28.57 % n-Bu, 54.55 % i-Bu, 9.48 % trans-but-2-ene and 6.32 % cis-but-12-ene. This process gave an energy saving of about 20 % compared with an existing process in which butanes and butenes together are separated in an extractive distillation column and then separated from one another in additional apparatus.

#### TECHNOLOGY FOCUS

Chemical Engineering - Preferred Process: The  $C_4H_8$  stream is discharged as side stream and the solvent (I) as sump stream from zone C; or both are discharged as sump stream. The  $C_4$  cut is fed into zone A. Two or more, preferably 2 or 3, thermally coupled columns can be used instead of the partitioned extractive distillation column, which has 10-80 (preferably 25) theoretical plates. Selective hydrogenation of hydrocarbons (II) with triple bonds to hydrocarbons (III) with double bonds may also be carried out in the extractive distillation column, using heterogeneous catalysis. Alternatively, the  $C_4H_8$  stream is passed to a first distillation column, in which it is

1 AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2004-191244/18

separated into a top stream of buta-1,3-diene, propyne, optionally other low-boiling compounds and optionally water and a sump stream of buta-1,3-diene, buta-1,2-diene, acetylenes and optionally other high-boiling compounds. The fraction of buta-1,3-diene in the sump stream is regulated so that it is at least high enough to dilute the acetylenes beyond the spontaneous decomposition range. The top stream is passed to a second distillation column, in which it is separated into a top stream comprising propyne, optionally other low-boiling compounds and optionally water and a sump stream of pure buta-1,3-diene. The sump stream from the first distillation column and top stream from the second may be passed to a reactive distillation column for selective hydrogenation of (II) to (III), with partial conversion of acetylenes, to give a top stream of buta-1,3-diene, butanes, butenes and unhydrogenated (II) and sump stream of high-boiling compounds. Work-Up: (all claimed) The methods of working up the stream (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) of butenes, comprising isobutene (i-Bu), but-1-ene (1-Bu) and but-2-enes (2-Bu), from this process, are as follows:

(1) separation into a top stream of mainly i-Bu and a sump stream of mainly 2-Bu in a reactive distillation column, in which 1-Bu is hydroisomerized to 2-Bu;

(2) selective etherification of i-Bu and separation into an i-Bu ether stream and stream of 1-Bu and 2-Bu, then worked up the latter to a mainly 1-Bu stream by gas phase isomerization of 2-Bu or to a mainly 2-Bu stream by hydroisomerization of 1-Bu;

(3) skeletal isomerization of 1-Bu and 2-Bu to mainly i-Bu stream;

(4) separation of isobutene and skeletal isomerization of a stream of mainly 1-Bu and 2-Bu;

(5) separation of isobutene and hydrogenation to a mainly i-Bu stream, which is preferably passed to a cracker or worked up by skeletal isomerization to a mainly n-butane stream and dehydrogenation to a stream of mainly 1-Bu and 2-Bu;

(6) selective dimerization of the i-Bu to the corresponding C<sub>8</sub> hydrocarbons and separation by distillation into a stream of 1-Bu and 2-Bu and a C<sub>8</sub> hydrocarbon stream.

Organic Chemistry - Preferred Solvents: The selective solvent is dimethylformamide, acetonitrile, furfural and/or N-methylpyrrolidone (NMP), preferably NMP in aqueous solution.  
(30pp0016DwgNo.0/2)

WO 2004011406-A/2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**